

IN THE UNITED STATES PATENT
AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/647,169
Applicant : Atsushi NAKAJIMA et al
Filed : August 21, 2003
TC/A.U. :
Examiner: :
For : INK-JET IMAGE FORMING
METHOD
Docket No. : 03486/HG
Customer No.: 01933
Confirm. No.:

Express Mail Mailing Label
No.: EL 980 049 101 US
Date of Deposit: October 17, 2003

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Laraine Dobies
Laraine Dobies

In the event that this Paper is late filed, and the necessary petition for extension of time is not filed concurrently herewith, please consider this as a Petition for the requisite extension of time, and to the extent not tendered by check attached hereto, authorization to charge the extension fee, or any other fee required in connection with this Paper to Account No. 06-1378.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220526
(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.CI. C09D 11/00

(21)Application number : 2000-031763 (71)Applicant : BROTHER IND LTD
(22)Date of filing : 09.02.2000 (72)Inventor : MAEDA SANENOBU

(54) ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION FOR INK JET RECORDING SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an energy ray-curable composition having excellent functions as an ink for ink jet recording system.

SOLUTION: This composition contains (1) a cationic photopolymerization initiator, (2) a compound having at least one oxirane group, (3) a vinyl ether compound, and (4) an oxetane compound having hydroxy group provided that the amount of ingredient B is 47-63 wt.% of the sum of ingredients (2), (3), and (4).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-220526
(P2001-220526A)

(43)公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 11/00

識別記号

F I
C 0 9 D 11/00

マークコード⁸ (参考)
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-31763(P2000-31763)

(22)出願日 平成12年2月9日 (2000.2.9)

(71)出願人 000005267
プラザ一工業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号
(72)発明者 前田 実伸
愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 プ
ラザ一工業株式会社内
(74)代理人 100082500
弁理士 足立 勉
F ターム(参考) 4J039 AD21 AE05 BC05 BC07 BC12
BC16 BC29 BC33 BC38 BC54
BC55 BC56 BC58 BC68 BC72
BE27 EA05 EA10 EA43 EA44
GA24

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物

(57)【要約】

【課題】 インクジェット記録方式用インクとして優れた性能を備えたエネルギー線硬化型組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物は、(1)光カチオン重合開始剤と、(2)分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物と、(3)ビニルエーテル化合物と、(4)分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物を含有し、上記(2)～(4)の三成分の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合が47～63重量%であることを特徴とする。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 光カチオン重合開始剤と、
 (2) 分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物と、
 (3) ビニルエーテル化合物と、
 (4) 分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物を含有し、

上記成分(2)～(4)の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合が47～63重量%であることを特徴とするインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物。

【請求項2】 上記成分(2)～(4)の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合が48～53重量%である請求項1記載のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物。

【請求項3】 上記成分(2)～(4)の総重量に対して、上記成分(3)の占める割合が17～51.5重量%、上記成分(4)の占める割合が0.5～20重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物。

【請求項4】 上記成分(2)が脂環式エポキシドであり、

上記成分(3)がジ又はトリビニルエーテル化合物であり、

上記成分(4)が3-アルキル-3-ヒドロキシアルキルオキセタン(アルキル基及びヒドロキシアルキル基は炭素数が1～6個)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物。

【請求項5】 更に、

(5) 光ラジカル重合開始剤と、
 (6) エチレン性ラジカル重合性不飽和化合物とを含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、良好なインク性能を有するインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、スクリーン印刷用プリンタのインクには、紫外線等のエネルギー線を照射することにより硬化するエネルギー線硬化型組成物が使用されている。このようなエネルギー線硬化型組成物は、通常、希釈溶媒を使用していないことから速硬化性に優れており、特に金属やプラスチック等にコーティング印刷するのに適している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年のインクジェット記録方式用プリンタの技術向上に伴い、金属

2

やプラスチック等にもこのインクジェット記録方式用プリンタを用いて印刷したいと要望が高まりつつある。ここでも上述のエネルギー線硬化型組成物をインクとして使用することが考えられるが、粘度が高いためプリンタヘッドから安定して吐出しないという問題があった。この問題を解決すべく、溶剤で希釈して粘度を下げるにも考えられたが、溶剤で希釈した場合には速硬化性が劣るため印刷特性上好ましくないという問題があった。

【0004】 一方、特開平9-31186号公報には、分子中に1個のオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物と、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物と、光カチオン重合開始剤とからなるエネルギー線硬化型組成物が開示されている。この組成物は、硬化塗膜が平滑で良好な密着性を有し、速硬化性を有するものであり、印刷インキ等へ利用できるものである。

【0005】 しかし、上述の特開平9-31186号公報に開示されたエネルギー線硬化型組成物は、スクリーン印刷用としては有用であるものの、インクジェット記録方式用として見たときにはまだ粘度が高いため、プリンタヘッドから安定して吐出できないという問題があった。

【0006】 本発明は上記問題点を解決することを課題とするものであり、インクジェット記録方式用インクとして優れた性能を備えたエネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段、発明の実施の形態及び発明の効果】 上記課題を解決するため、本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物は、(1)光カチオン重合開始剤と、(2)分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物と、(3)ビニルエーテル化合物と、(4)分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物を含有し、上記成分(2)～(4)の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合が47～63重量%であることを特徴とする。

【0008】 本発明の組成物は、従来に比べて粘度が十分低いため、インクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに使用したときのインクの吐出安定性が良好である。そのうえ、粘度が低いにもかかわらず、エネルギー線を照射すると素早く硬化し、硬化後の密着性、可撓性、表面硬度も良好である。

【0009】 本発明に使用される成分(1)、つまり光カチオン重合開始剤としては、従来より知られている化合物であれば特に限定することなく使用できるが、例えば芳香族ヨードニウム錯塩や芳香族スルホニウム錯塩などを挙げることができ、これらの1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0010】 芳香族ヨードニウムの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4-メトキシジフェニルヨード

(3)

3

ニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム等が挙げられる。また、芳香族スルホニウムの具体例としては、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(ジ(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)スルホニオ)フェニル]スルフィド、 η^{5-2} 、4-(シクロペンタジエニル)[1, 2, 3, 4, 5, 6- η)-(メチルエチル)-ベンゼン]-鉄(1+)等が挙げられる。

【0011】錯塩を形成するカウンタアニオンの具体例としては、テトラフルオロボレート(BF⁴⁻)、ヘキサフルオロホスフェート(PF⁶⁻)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF⁶⁻)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF⁶⁻)、ヘキサクロロアンチモネート(SbCl⁶⁻)などが挙げられる。

【0012】本発明に使用される成分(1)は、成分(2)～(4)の総重量に対して例えば0.01～20重量%、特に0.1～10重量%の範囲で使用するのが好ましい。この成分(1)が過小すぎると組成物を十分に硬化させることができず、過大すぎると光透過性が不良になり、均一に硬化させることができなくなる。

【0013】本発明に使用される成分(2)、つまり分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物としては、オキシラン基を有する化合物のモノマー及びそのオリゴマーのいずれも使用できる。具体的には、従来公知

4

の芳香族エポキシド、脂環式エポキシド及び脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。本発明におけるオリゴマーとしては、低分子量の化合物が好ましく、分子量が1000未満のオリゴマーがより好ましい。

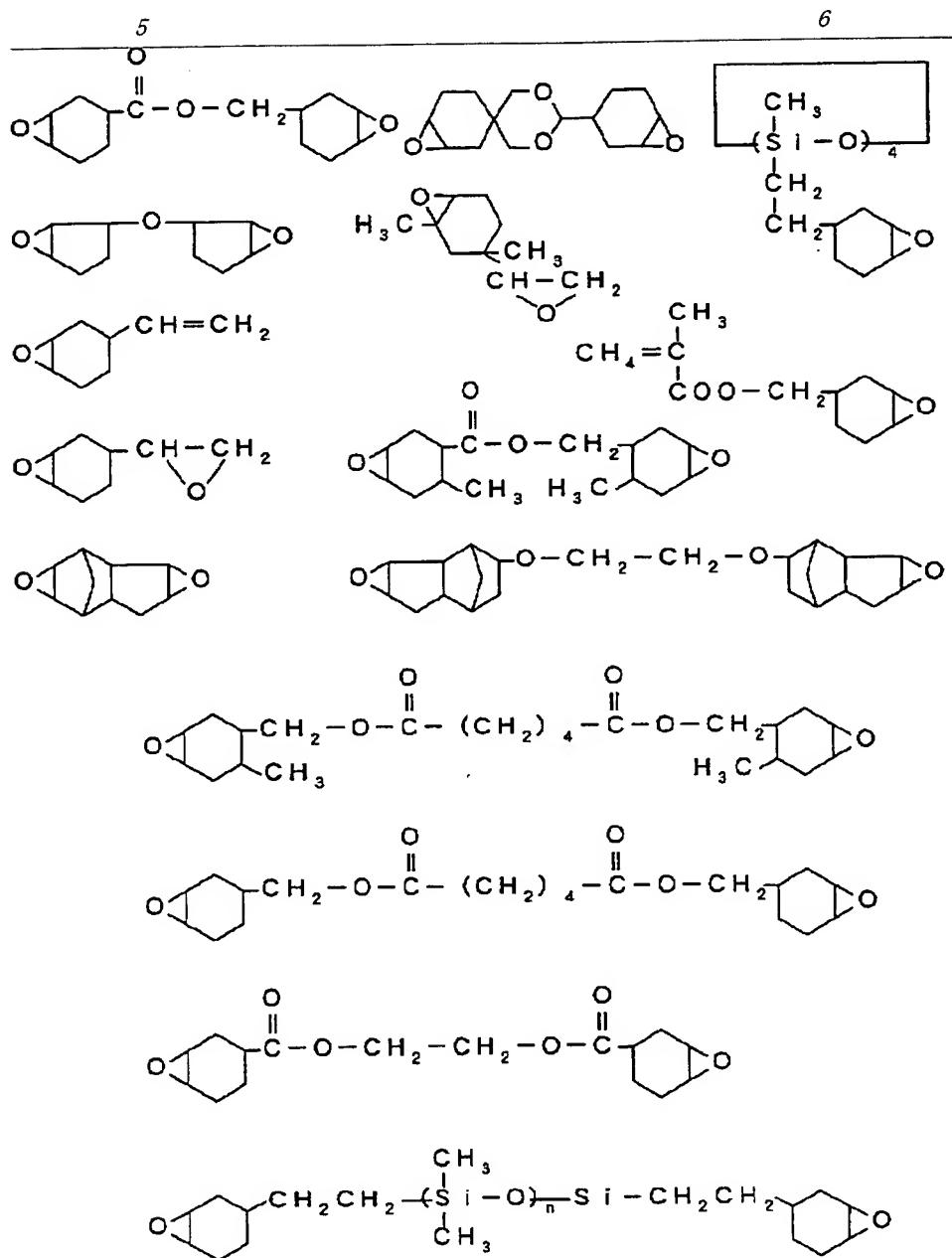
【0014】芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

【0015】脂環式エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、以下に示す化合物等が挙げられる。

【0016】

【化1】

(4)



【0017】脂肪族エポキシドの好ましいものとして
は、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキ
サイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があ
り、その代表例としては、エチレングリコールのジグリ
シジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジル
エーテルまたは1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジ
ルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエ
ーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付
加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アル
コールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコ
ールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリ
シジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそ
のアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル
等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル
等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとして

は、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等
が挙げられる。

【0018】さらに、これらの化合物の他に、分子内に
1個のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級
アルコールのモノグリシジルエーテルおよびフェノ
ール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いるこ
とができる。これらのエポキシドのうち、速硬化性を考
慮すると、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが
好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。本発明で
は、上記エポキシドの1種を単独で使用してもよいが、
2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0019】本発明に使用される成分(3)、つまりビ
ニルエーテル化合物としては、例えばエチレングリコ
ルジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエ
ーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ブ

(5)

7

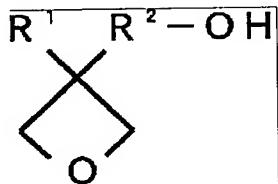
ロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のジ又はトリビニルエーテル化合物、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、n-ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、イソプロペニルエーテル-O-ブロピレンカーボネート、ドデシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等のモノビニルエーテル化合物等が挙げられる。

【0020】これらのビニルエーテル化合物のうち、硬化性、密着性、表面硬度を考慮すると、ジ又はトリビニルエーテル化合物が好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。本発明では、上記ビニルエーテル化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0021】本発明に使用される成分(4)、つまり分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物としては、例えば下記式で表される化合物を挙げることができる。

【0022】

【化2】



【0023】ここで、上記式において、R¹は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～6個の直鎖又は分岐を有するアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。R²は、メチレン、エチレン、プロピレンまたはブチレン等の炭素数1～6個の直鎖又は分岐を有するアルキレン基であり、このアルキレン基はエーテル結合を有する基、例えば、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等のオキシアルキレン基であってもよい。これらの化合物のうち、速硬化性、密着性、表面硬度を考慮すれば、上記式(1)において、R¹としては炭素数1～6個のアルキル基が好ましく、特に炭素数1～3個のアルキル基が好ましい。また、R²としては、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基、特に炭素数1～3個のヒドロキシアルキル基が好ましい。

【0024】上記式で表される化合物の具体例として

(5)

8

は、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ブロピルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-ノルマルブチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-ベンジルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-ブロピルオキセタン、3-ヒドロキシエチル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-エチルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-ブロピルオキセタン、3-ヒドロキシプロピル-3-フェニルオキセタン、3-ヒドロキシブチル-3-メチルオキセタンなどを挙げることができる。これらの化合物のうち、入手の容易性などの点から、オキセタンモノアルコール化合物として、3-ヒドロキシメチル-3-メチルオキセタン、3-ヒドロキシメチル-3-エチルオキセタンが好ましい。

【0025】本発明では、上記化合物の1種を単独で使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物は、以下の性能を満足する必要がある。即ち第1に、インクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドからインクが安定に吐出する程度の粘度であることつまり低粘性、第2に、プリンタヘッドから吐出して印刷媒体(紙、プラスチック、金属等)に付着したインクがエネルギー線によって速やかに反応して硬化することつまり速硬化性、第3に、印刷後のインクが印刷媒体から容易に剥がれることつまり密着性、第4に、印刷後のインクが擦れたりしたときに滲んだりしないことつまり高硬度性、等の性能を満足する必要がある。

【0026】そのため、本発明では、上記成分(2)～(4)の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合を47～63重量%の範囲に限定している。これにより、インクジェット記録方式用のプリンタヘッドからインクが吐出しないといった不具合を招かない低粘度(例えば35mPa·s以下)が実現される。また、速硬化性や密着性や硬度についても非常に優れた性能を示す。ちなみに、上記割合が47重量%を下回ると、低粘性を有するものの速硬化性や密着性の点で性能が劣化するため好ましくなく、上記割合が63重量%を上回ると、低粘性が維持できずインクジェット記録方式用のプリンタヘッドから安定に吐出されなくなるので好ましくない。

【0027】本発明において、一層優れた吐出安定性を得ようとすれば、上記割合を48～53重量%の範囲に限定することが好ましい。この場合には、速硬化性、密着性、硬度についての優れた性能をそのまま保持しながら、従来実現できなかった低粘度(例えば20mPa·s以下)が実現されるので好ましい。

(6)

9

【0028】ところで、上記成分(2)～(4)は、いずれも光カチオン重合剤の存在下、紫外線等のエネルギー一線が照射されると光カチオン重合反応を起こして高分子化するものであるが、この三成分を必須としたのは、各成分の不利な性能・性質を別の成分によって補うことにより、総合的にインクジェット記録方式用組成物として優れた性能を有することを考慮したからである。

【0029】具体的には、上記成分(2)つまり分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物は、一般に、耐熱性、接着性、耐薬品性に優れた性質を示すが、硬化速度が遅く粘度が高いという欠点があった。また、上記成分(3)つまりビニルエーテル化合物は、一般に、速硬化性、低粘性に優れた性質を示すが、揮発しやすいという欠点があった。更に、上記成分(4)つまり分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物は、一般に、耐水性、耐湿性、力学的特性、速硬化性に優れた性質を示す。

【0030】ここで、上記成分(4)を使用せず、上記成分(2)及び上記成分(3)を組み合わせることも考えられるが、その場合には速硬化性が十分得られず、また硬度が柔らかく成りすぎる傾向にあるため好ましくなく、これらを克服するために上記成分(4)を組み合わせる意義がある。

【0031】また、上記成分(3)を使用せず、上記成分(2)及び上記成分(4)を組み合わせることも考えられるが、インクジェット記録方式用組成物としては吐出安定性が非常に重要な因子であり、優れた吐出安定性を得るためにかなりの低粘度であることが要求されることから、上記成分(4)に比べて一層粘性の低い上記成分(3)を組み合わせる意義がある。

【0032】このような観点から、上記成分(2)～(4)のそれぞれの有利な性能・性質を生かしつつ、それぞれの不利な性能・性質を補うためには、上記(2)～(4)の三成分の総重量に対して、上記成分(2)の占める割合が47～63重量%、(特に48～53重量%)、上記成分(3)の占める割合が17～51.5重量%、上記成分(4)の占める割合が0.5～20重量%であることが好ましい。各成分につき下限値を下回ったり上限値を上回ったりした場合には、各成分の有利な性能・性質が十分に生かされず、またそれぞれの不利な性能・性質が表面化するおそれがあるため、好ましくない。

【0033】本発明のインクジェット記録方式用エネルギー一線硬化型組成物は、上記成分(1)～(4)に加えて、更に、(5)光ラジカル重合開始剤と、(6)エチレン性ラジカル重合性不飽和化合物とを含有していてよい。この場合も同様の性能・性質が得られるが、成分(5)、(6)を含有することにより成分の組み合わせが多様化するため、設計の自由度が広がるという利点がある。

10

【0034】本発明に使用される成分(5)、つまり光ラジカル重合開始剤としては、従来より知られている化合物であれば特に限定することなく使用できるが、例えば、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物、アセトフェノン系化合物、ベンゾインまたはそのアルキルエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物などを挙げることができる。

【0035】具体的には、ベンジルまたはそのジアルキルアセタール系化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。また、アセトフェノン系化合物としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノンなどを挙げることができる。そして、ベンゾイン系化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインノルマルブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどを挙げることができる。また、ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。そして、チオキサントン系化合物としては、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどを挙げることができる。本発明では、1種または2種以上のラジカル重合開始剤を所望の性能に応じて配合して使用することができる。

【0036】本発明に使用される成分(6)、つまりエチレン性ラジカル重合性不飽和化合物としては、従来より知られている化合物であれば特に限定することなく使用できるが、例えば、(メタ)アクリレート系化合物、不飽和ポリエステル化合物、アリルウレタン系化合物、ポリチオール化合物などを挙げることができ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。そのうちでも、1分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリル基を有する化合物が好ましく用いられ、例えば、具体例としては、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0037】上記したエポキシ化合物と(メタ)アクリ

ル酸との反応生成物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物および／または脂肪族エポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物を挙げることができる。上記した(メタ)アクリレート系反応生成物のうちでも、芳香族エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレート系反応生成物が好ましく用いられ、具体例としては、ビスフェノールAやビスフェノールSなどのビスフェノール化合物またはそのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンなどのエポキシ化剤との反応によって得られるグリジルエーテルを、(メタ)アクリル酸と反応させて得られる(メタ)アクリレート、エポキシノボラック樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレート系反応生成物などを挙げることができる。

【0038】また、上記したアルコール類の(メタ)アクリル酸エステルとしては、分子中に少なくとも1個の水酸基をもつ芳香族アルコール、脂肪族アルコール、脂環族アルコールおよび／またはそれらのアルキレンオキサイド付加体と、(メタ)アクリル酸との反応により得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。より具体的には、例えば、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,4-ブタジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、上記したジオール、トリオール、テトラオール、ヘキサオールなどの多価アルコールのアルキレンオキシド付加物の(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。そのうちでも、アルコール類の(メタ)アクリレートとしては、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応により得られる1分子中に2個以上の(メタ)アクリル基を有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。また、(メタ)アクリレート化合物のうちで、メタクリレート化合物よりも、アクリレート化合物が重合速度の点から好ましく用いられる。

【0039】また、ウレタン(メタ)アクリレートとし

ては、例えば、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとイソシアネート化合物を反応させて得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとしては、脂肪族2価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化反応によって得られる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどを挙げができる。また、上記イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのような1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が好ましい。

【0040】さらに、ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有ポリエステルと(メタ)アクリル酸との反応により得られるポリエステル(メタ)アクリレートを挙げができる。また、上記したポリエーテル(メタ)アクリレートとしては、水酸基含有ポリエーテルとアクリル酸との反応により得られるポリエーテルアクリレートを挙げができる。

【0041】本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物は、上記各成分のほかに、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて着色剤(染料、顔料等)、充填剤(シリカ、ガラス粉、セラミックス粉、金属粉等)、消泡剤、難燃剤、酸化防止剤等の1種又は2種以上を適量含有していてもよい。

【0042】本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物を製造するには、例えば上記各成分が常温で液状の場合には常温で混合すればよく、常温で固体の成分がある場合にはその成分を加熱溶融して他の液状成分と混合すればよい。本発明のインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物を使用するには、まずこの組成物をインクジェット記録方式用プリンタのプリンタヘッドに供給し、このプリンタヘッドから印刷媒体(金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス、布、コンクリート、セラミック等の基材)上に吐出し、その後紫外線又は電子線等の活性エネルギー線を照射する。これにより印刷媒体上の組成物は速やかに硬化する。

【0043】なお、活性エネルギー線の光源としては、紫外線を照射する場合には、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タンクステン-ハロゲン複写ランプおよび太陽光を使用することができる。紫外線を照射する場合には、基材に対する照射強度は、通常少なくとも0.01ワット平方センチであって、1～20秒以内に組成物の硬化を行い、硬化を例えば紙または金属コーティングラインで連続的に行うことが好ましい。電子線により硬化させる場合には、通常300eVの以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1～5Mradの照射量で瞬時に硬化

(8)

13

させることも可能である。

【0044】

【実施例】以下の説明における成分(1)～(6)は、特許請求の範囲の成分(1)～(6)と一致している。即ち、成分(1)は光カチオン重合開始剤、成分(2)は分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物、成分(3)はビニルエーテル化合物、成分(4)は分子中にオキセタン環及び1個の水酸基を有する化合物、成分(5)は光ラジカル重合開始剤、成分(6)はエチレン性ラジカル重合性不飽和化合物である。

【0045】[実験No. 1～12について] 実験N *

成分	商品名	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6	NO. 7	NO. 8	NO. 9	NO. 10	NO. 11	NO. 12
(1)	UVI-6990 ^{*1}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(2)	UVR-6110 ^{*2}	45	46	47	48	49	50	60	62	65	70	100	60
(3)	DVE-3 ^{*3}	40	40	40	40	40	40	30	28	25	20	—	40
(4)	EOXA ^{*4}	15	14	13	12	11	10	10	10	10	10	—	—
(5)	APG-200 ^{*5}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(6)	IRGACURE651 ^{*6}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物	粘度 (mPa·s)	13.2	14.1	14.6	15.0	15.9	17.7	25.4	34.4	40.5	50.6	299.4	22.2
性	吐出安定性	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	×	△
	硬化性 (△)	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2
	鉛筆硬度	B	B	B	HB	HB	H	H	H	H	H	2H	B
	密着性	0	0	6	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	可撓性	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

*1 「UVI-6990」(ユニカーバイト社製):トリアリルスルホニウムヘキサフルオロスルホネート塩の混合物
(ビス[4-ジフェニルスルホニオフェニル]スルホネートヘキサフルオロスルホネートと
ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロスルホネートの混合物)
*2 「UVR-6110」(ユニカーバイト社製):3,4-1本¹キシクリハキシルスルホニウム²3,4-1本¹キシクリハキシルカム²キシート
*3 「DVE-3」(ISP社製):トリエレン¹リコルジ²ニカエ-テ³
*4 「EOXA」(東亞合成製):3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン
*5 「APG-200」(新中村化学製):トリエチレン¹リコルジ²アクリレート
*6 「IRGACURE651」(チバ・スペ・シャンティクミ社製):ベンジルジメチルカム²

【0048】なお、各種物性の測定方法や評価方法は下記の通りである。

・粘度

回転型粘度計 (B R O O K F I E L D社製M O D E L D V - I I +) を用いて測定温度25°Cで測定した。

・吐出安定性

インクジェット記録方式用プリンタ (プラザー工業

(株) 製H S - 5 0 0 0) のプリンタヘッドを用いて評価を行い、吐出できなかったものは×、吐出できたが印字ムラがあったものは△、吐出でき印字ムラがなかったものは○とした。

・硬化性 (パス)

組成物をP E T (ポリエチレンテレフタート) に約15 μ mとなるように塗布したあと、80W/cmの高圧水銀灯を設置した紫外線照射装置 (アイグラフィックス (株) 製アイミニグランデージE C S - 1 5 1 Uコンベアタイプ) に通過させ、表面の粘りがなくなるまでの通

* o. 1～12につき、成分(2)～(4)を下記表1に示す重量部秤量して混合し、その混合物を暗室へ移し、暗室にてその混合物に成分(1)を添加してインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物とした。なお、ここで用いた各成分はすべて室温で液状であったため、加熱溶融することなく室温で混合した。

【0046】各組成物につき、粘度、吐出安定性、硬化性 (パス)、鉛筆硬度、密着性、可撓性を調べた。その結果を表1の下段に示す。

【0047】

【表1】

成分	商品名	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 4	NO. 5	NO. 6	NO. 7	NO. 8	NO. 9	NO. 10	NO. 11	NO. 12
(1)	UVI-6990 ^{*1}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(2)	UVR-6110 ^{*2}	45	46	47	48	49	50	60	62	65	70	100	60
(3)	DVE-3 ^{*3}	40	40	40	40	40	40	30	28	25	20	—	—
(4)	EOXA ^{*4}	15	14	13	12	11	10	10	10	10	10	—	—
(5)	APG-200 ^{*5}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(6)	IRGACURE651 ^{*6}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
物	粘度 (mPa·s)	13.2	14.1	14.6	15.0	15.9	17.7	25.4	34.4	40.5	50.6	299.4	22.2
性	吐出安定性	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△
	硬化性 (△)	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2
	鉛筆硬度	B	B	B	HB	HB	H	H	H	H	H	2H	B
	密着性	0	0	6	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	可撓性	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	×	×	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

過回数を測定し、この回数 (これをパスという) を速硬化化を表す指標とした。なお、パスの測定のことをT F T (T a c k F r e e T i m e) 測定ともいう。

・鉛筆硬度

T F T 測定と同条件で作製した塗膜に更に1パス紫外線照射したサンプルを用い、J I S K 5 4 0 0 に従い、鉛筆硬度を測定した。

・密着性

T F T 測定と同条件で作製した塗膜に更に1パス紫外線照射したサンプルを用い、J I S K 5 4 0 0 に従い、密着性の試験を行った。密着性試験は、Xカットテープ法で行い、セロハンテープを剥がした後のXカット部の状態で密着性を評価した。密着性評価基準は下記表2の通り。

【0049】

【表2】

(9)

15

16

<密着性評価基準（6段階評価）>

評価点数	Xカット部の状態
10	剥がれが全くない
8	交点に剥がれがなく、Xカット部にわずかに剥がれがある
6	Xカット部の交点からいざれかの方向に1.5mm以内の剥がれがある
4	Xカット部の交点からいざれかの方向に3.0mm以内の剥がれがある
2	テープを貼ったXカット部の大部分に剥がれがある
0	Xカット部よりも大きく剥がれる

【0050】・可撓性

TFT測定と同条件で作製した塗膜に更に1パス紫外線照射したサンプルの裏側から爪で引っ搔き、剥がれの有無を調べた。剥がれがあった場合を×、剥がれがなかった場合を○と評価した。

・総合評価

インクジェット記録方式用プリンタのインクとしてみたときに、いざれかの物性が許容範囲を越えていた場合には×、すべての物性が許容範囲内の場合には○、○の評価を得たもののうち特に諸性能が優れていた場合には◎と評価した。

【0051】次に、表1について説明する。No. 1～2、No. 9～11は、いざれも総合評価が×であった。即ち、成分(2)～(4)の総重量に対する成分

(2)の占める割合が過小であるNo. 1～2では、20mPa・s以下の低粘度であり吐出安定性に優れているものの、密着性に問題があった。一方、上記割合が過大であるNo. 9～11は、速硬化性、鉛筆硬度、密着性、可撓性で良好な結果を示したが、粘度が高く吐出安定性が悪かった。

【0052】これに対して、No. 3～8は上記割合が適正なものであり、いざれも総合評価が○又は◎であった（つまりNo. 3～8が本発明の実施例に当たる）。即ち、35mPa・s以下の低粘度であり、吐出安定性が比較的良好なうえ、速硬化性、鉛筆硬度、密着性、可撓性のすべてにおいて良好な結果を示した。特に、No. 4～6は、20mPa・s以下の低粘度であり、吐出安定性が極めて良好であった。

【0053】ところで、粘度と吐出安定性との間に相関関係があることはNo. 1～11の結果から明らかである。即ち、粘度が35mPa・sを越えた場合には吐出安定性が悪化しているのに対して、粘度が35mPa・

s以下の場合には比較的良好な吐出安定性が得られており、特に粘度が20mPa・s以下の場合には極めて良好な吐出安定性が得られている。

【0054】ここで、図1は成分(2)～(4)の総重量に対する成分(2)の占める割合を横軸にとり、組成物の粘度を縦軸にとったグラフである。また、図2はこの図1の部分拡大図である。このグラフにおいて、粘度が35mPa・sのときの上記割合を求めたところ、63重量%であった。つまり、吐出安定性が比較的良好な領域は上記割合が63重量%以下の範囲であることが分かった。また、このグラフにおいて、粘度が20mPa・sのときの上記割合を求めたところ、53重量%であった。つまり、吐出安定性が極めて良好な領域は、上記割合が53重量%以下の範囲であることが分かった。

【0055】なお、No. 12は成分(1)～(3)を含有し成分(4)を含有しない組成物であるが、この場合粘度は比較的低いものの、密着性で好ましくない結果が得られた。

【実験No. 13～16について】実験No. 13～16につき、成分(2)～(4)及び(6)を下記表2に示す重量部秤量して室温にて混合し、その混合物を暗室へ移した。そして、暗室にて成分(5)をその混合物へ投入し、加熱溶融した。ここで加熱溶融したのは、成分(5)が室温で固体だからである。その後室温になるまで冷ました後、成分(1)を添加してインクジェット記録方式用エネルギー線硬化型組成物とした。

【0056】各組成物につき、粘度、吐出安定性、硬化性（パス）、鉛筆硬度、密着性、可撓性を調べた。その結果を表3の下段に示す。なお、各物性については既に説明済みである。

【0057】

【表3】

(10)

17

18

成分	商品名	N0.13	N0.14	N0.15	N0.16
(1)	UVR-6990 ^{*1}	—	4	4	4
(2)	UVI-6110 ^{*2}	—	42(60.0)	50(62.5)	56(73.7)
(3)	DVE-3 ^{*3}	—	18(25.7)	20(25.0)	20(26.3)
(4)	EOXA ^{*4}	—	10(14.3)	10(12.5)	—
(5)	APG-200 ^{*5}	100	30	20	24
(6)	IRGACURE651 ^{*6}	4	2	2	2
物	粘度(mPa·s)	12.0	17.4	27.0	56.0
性	吐出安定性	○	○	△	×
	硬化性(H)	1	1	1	1
	鉛筆硬度	2H	H	H	H
	密着性	0	10	10	10
	可撓性	×	○	○	○
	総合評価	×	○	○	×

*1～*6は表1の欄外を参照。

なお、N0.14～16の()内の数値は、成分(2)～(4)の総重量に対する成分(2)の占める割合である。

【0058】ここで表3について説明する。N0.13は本発明の必須成分である(1)～(4)を欠くもの、N0.16は成分(2)～(4)の総重量に対する成分(2)の占める割合が73.7重量%のものであるが、いずれも総合評価が×であった。即ち、本発明の必須成分が欠落したN0.13では、20mPa·s以下の低粘度であり吐出安定性に優れているものの、密着性、可撓性が悪かった。一方、上記割合が過大なN0.16では、速硬化性、鉛筆硬度、密着性、可撓性で良好な結果を示したが、粘度が高く吐出安定性が悪かった。

【0059】これに対して、N0.14、15は上記割合が適正なもの(N0.14は60.0重量%、N0.15は62.5重量%)であり、いずれも総合評価が○又は○であった(つまりN0.14、15は本発明の実

施例に当たる)。即ち、いずれも35mPa·s以下の低粘度であり、吐出安定性が比較的良好なうえ、速硬化性、鉛筆硬度、密着性、可撓性のすべてにおいて良好な結果を示した。特に、N0.14は、20mPa·s以下の低粘度であり、吐出安定性が極めて良好であった。

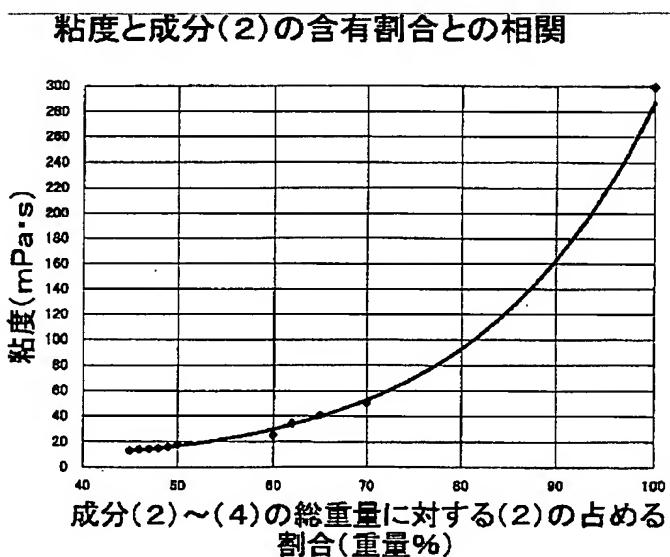
【0060】尚、本発明の実施の形態は、上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の形態を採り得ることはいうまでもない。

【図面の簡単な説明】

【図1】成分(2)～(4)の総重量に対する成分(2)の占める割合と粘度との関係を表すグラフである。

【図2】図1の部分拡大図である。

【図1】



(11)

【図2】

